

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-161509

(43)Date of publication of application : 11.07.1991

(51)Int.Cl.

D01F 6/62

C08G 63/85

C08G 63/86

D01F 6/62

(21)Application number : 01-296586

(71)Applicant : TORAY IND INC

(22)Date of filing : 15.11.1989

(72)Inventor : SASAMOTO FUTOSHI
MITSUYOSHI TAKEHIKO
SAKANO TSUTOMU

(54) POLYESTER FIBER FOR REINFORCING RUBBER

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the title fiber consisting of a polyester using an antimony compound and germanium compound as a polymerization catalyst, having specific physical property, good dimensional stability, high strength and excellent endurance.

CONSTITUTION: The aimed fiber consisting of a polyester obtained by using 30-150ppm, preferably 80-120ppm antimony compound and 5-120ppm, preferably 6-30ppm germanium compound as a polymerization catalyst and having characteristics having (A) ≤ 25 eq/ton, preferably ≤ 21 eq/ton content of carboxyl terminal group, (B) ≤ 1.3 wt.%, preferably ≤ 1.1 wt.% diethylene glycol content (DEG), (C) $\leq 12.0\%$, preferably 0.95-1.3 intrinsic viscosity, (D) $\leq 12.0\%$, preferably 8-10% dimensional stability (intermediate elongation + dry heat shrinkage) and (E) ≤ 50 g/d, preferably ≤ 35 g/d terminal modulus (Mt).

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japanese Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

第2775923号

(45) 発行日 平成10年(1998) 7月16日

(24) 登録日 平成10年(1998) 5月1日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	F I
D 0 1 F 6/62	3 0 6	D 0 1 F 6/62 3 0 6 E
B 6 0 C 9/00		B 6 0 C 9/00 B
C 0 8 G 63/86		C 0 8 G 63/86
D 0 1 F 6/62	3 0 1 2	D 0 1 F 6/62 3 0 2 C
D 0 2 G 3/48		D 0 2 G 3/48

請求項の数 3 (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願平1-296586	(73) 特許権者	999999999 東レ株式会社 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号
(22) 出願日	平成1年(1989)11月15日	(72) 発明者	佐本 太 静岡県三島市4845番地(町、丁目表示なし) 東レ株式会社三島工場内
(65) 公開番号	特開平3-161509	(72) 発明者	三吉 威彦 静岡県三島市4845番地(町、丁目表示なし) 東レ株式会社三島工場内
(43) 公開日	平成3年(1991)7月11日	(72) 発明者	坂野 力 静岡県三島市4845番地(町、丁目表示なし) 東レ株式会社三島工場内
審査請求日	平成8年(1996)5月20日	審査官	澤村 茂実

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ゴム補強用ポリエステル繊維

1	2
(57) 【特許請求の範囲】 【請求項1】 アンチモンとして30~150ppmの量のアンチモン化合物とゲルマニウムとして5~120ppmの量のゲルマニウム化合物を重合触媒として用いたポリエステルから成り、下記の特性を有するゴム補強用ポリエステル繊維。 A. カルボキシル末端基量 (COOH) COOH ≤ 25eq/ton B. ジエチレングリコール含有量 (DEG) DEG ≤ 1.3wt% C. 極限粘度 (IV) IV ≥ 0.85	* D. 寸法安定性 (S) (中間伸度+乾熱収縮率) S ≤ 12.0% E. ターミナルモジュラス (Mt) Mt ≤ 50q/d 【請求項2】 光学顕微鏡により透過光法で測定される糸中異物数が800個/mq以下である請求項(1)記載のゴム補強用ポリエステル繊維。 【請求項3】 繊維のタフネス (T√E)
	10
	と寸法安定性 (S) が下記式 (I) * $T \sqrt{E} \geq S + 22.0 \dots \dots (I)$

を満たすことを特徴とする請求項(1)又は請求項

(2) 記載のゴム補強用ポリエステル繊維。

【発明の詳細な説明】

〔産業上の利用分野〕

本発明はゴム補強用ポリエステル繊維に関する。さらに詳しくは、寸法安定性が良好で、高強度であり耐久性に優れたゴム補強用ポリエステル繊維に関するものである。

〔従来の技術〕

ポリエステル繊維は機械的性質、寸法安定性、耐久性に優れ衣料用途のみでなく産業用途にも広く利用されている。なかでもタイヤコードなどのゴム補強用途ではその特徴を生かし多量に利用されている。タイヤコード用途では従来低配向の未延伸糸を高倍率延伸した高強度原糸が使用されていたが、近年は比較的高配向の未延伸糸（いわゆるPOY）を延伸して得た原糸が使用されるようになった。これは強度を若干犠牲にしてもコードの寸法安定性を良くしタイヤ性能、特に均一性を向上させようというニーズから生まれた技術である。

しかしながら近年タイヤの性能をより向上させるため、寸法安定性を保持しながら高強度、高タフネスを有するタイヤコードの要求が高まっている。かかる要求に対し例えば特開昭60-88120号公報にはPOYを低速延伸する例が記載されているが、かかる延伸技術では繊維自体のタフネス（強度×伸び）の向上は小さく、タイヤコードとしての画期的な強度上昇には至らず、要求される強度・タフネスのレベルを満足できない。タフネス向上のためには繊維中の欠陥を減少させることが有効であると考えられる。すなわちタイヤコード中には種々の欠陥（異物）が存在するが、この欠陥はポリマ中に存在する粒子が主因であり、かかる粒子は重合触媒に起因するものが多く、かかる粒子を根本的に無くしていくことが必要である。

これまでゴム補強用ポリエステル繊維を製造するために用いられた触媒については、例えば特公昭37-5821号公報に酢酸マンガ、三酸化アンチモン、リン酸の触媒系が、又特開昭55-12871号公報に酢酸カルシウム、三酸化アンチモン、亜リン酸の例が、又特開昭51-134789号公報には酢酸リチウム、三酸化アンチモン、亜リン酸の例が記載されている。これらの触媒を用いて重合した場合には触媒に起因した粒子が数多く生成し、繊維中で欠陥となり、最近の近い強度、タフネスの要求レベルを満たす繊維は得られない。

【発明が解決しようとする課題】

本発明者らは寸法安定性が良好でしかも強度・タフネスに優れたポリエステル繊維を得るべく、ポリマから根本的に鋭意検討し、高タフネスで、寸法安定性および耐熱性、耐久性の良好なゴム補強用ポリエステル繊維に到達したものである。

〔課題を解決するための手段〕

前記した本発明の目的は、アンチモンとして30～150ppmの量のアンチモン化合物とゲルマニウムとして5～12

0ppmの量ゲルマニウム化合物を重合触媒として用いたポリエステルから成り、下記の特性を有するゴム補強用ポリエステル繊維によって達成できる。

A.カルボキシル末端基量（COOH）

COOH \leq 25eq/ton

B.ジエチレングリコール含有量（DEG）

DEG \leq 1.3wt%

C.極限粘度（IV）

IV \leq 0.85

10 D.寸法安定性（S）（中間伸度+乾熱収縮率）

S \leq 12.0%

E.ターミナルモジュラス（Mt）

Mt \leq 50q/d

本発明のポリエステルとはエチレンテレフタレートを主たる繰り返し単位とするポリエステルをいう。ポリエステルとしては、寸法安定性、強度の向上のため、副生ジエチレングリコール以外の第3成分の添加、共重合や無機粒子等の添加剤を実質的に含有しないポリエチレンテレフタレートであることが好ましい。

20 本発明者らは寸法安定性を良好に保ちつつ高強度、高タフネス化を実現するため繊維の強度を低下させる要因について鋭意検討を行なった。その結果高強度化を阻害しているのは糸中の欠陥、特に触媒に起因する粒子であることをつきとめた。さらにこれらの粒子のうちでも特に重合触媒として利用するアンチモン化合物から還元により生成する金属アンチモンが強度、タフネスに悪影響を与えることを見出したのである。そこでこの金属アンチモンの減少について鋭意検討した結果、重合触媒としてアンチモン化合物とゲルマニウム化合物を併用することでカルボキシル末端基量、ジエチレングリコール含有量などの他のポリマ特性を阻害することなく上記の異物の減少が図れることを見出した。

従って、本発明では重合触媒としてアンチモン化合物とゲルマニウム化合物を併用する必要がある。通常の高圧縮合時間で目標の極限粘度のポリマを得るにはアンチモン化合物のみでは使用量の減少には限界があり、そのため金属アンチモンの減少には必ずから限界がある。又、ゲルマニウム化合物のみではDEG量が増加し、糸の寸法安定性が悪化する。重合触媒として用いられるアンチモン化合物としては三酸化アンチモン、五酸化アンチモンが好ましく、ゲルマニウム化合物としては二酸化ゲルマニウムが好ましく用いられる。本発明のポリエステル繊維に含まれるアンチモン化合物の量はアンチモンとして30～150ppmである必要がある。アンチモン化合物の量が30ppm未満では重合反応性を保つためには併用するゲルマニウム化合物を多量に用いなくてはならずコストが高くなるばかりでなく、DEG量が高くなり、寸法安定性が低下する。アンチモン化合物の量が150ppmを超えるとゲルマニウム化合物の併用によって金属アンチモンの減少をはかることができず、糸の強度、タフネスの向上が図

れない。又ゲルマニウム化合物の量はゲルマニウムとして5～120ppmである必要がある。ゲルマニウム化合物の量が5ppm未満では、重合反応性を保つために使用するアンチモン化合物量のアンチモン量を150ppm以下とすることはできない。又、ゲルマニウム化合物のゲルマニウム量が120ppmを超えると製造コストが大巾にアップするだけでなく、DEG量が高くなり寸法安定性が悪化する。かかる観点からアンチモン化合物のアンチモン量は40～120ppmが好ましく、80～120ppmがさらに好ましい。又、ゲルマニウムの量は5～80ppmが好ましく、6～30ppmがさらに好ましい。本発明のポリマの製造方法は直接重合方法によってもジメチルテレフタレートを経た製造方法、いわゆるDMT法によっても得られる。DMT法によって製造する場合には、そのエステル交換反応触媒としてマンガン化合物を使用することが好ましい。なお、リチウム化合物やマグネシウム化合物などはポリエステル中に粒子を生成するので好ましくない。

本発明のポリエステル繊維のカルボキシル末端基量(COOH)は25eq/ton以下である必要がある。COOH量が25eq/tonを超えるとゴム中の劣化が早くゴム補強用資材として耐久性が不足する。かかる観点からCOOH量は21eq/ton以下が好ましい。

さらに本発明のポリエステル繊維中のジエチレングリコール含有量(DEG)は1.3wt%以下である必要がある。DEG量が1.3wt%を超えると繊維の寸法安定性が悪化するだけでなくゴム中での耐熱性も低下する。かかる観点からDEG量は1.1wt%以下が好ましい。

本発明のポリエステル繊維の極限粘度(IV)は0.85以上である必要がある。IVが0.85未満では耐疲労性が劣り、ゴム補強用資材として使用できない。かかる観点からIVは0.9以上が好ましい。又、製糸性など操業面の安定性からIVは1.3以下が好ましい。

本発明のポリエステル繊維の寸法安定性(S)(中間伸度+乾熱収縮率)は12%以下である必要がある。寸法安定性(S)が12%を超えるとタイヤ成型時のコードの寸法安定性が劣り、タイヤのユニフォミティが低下する。かかる観点から寸法安定性(S)は10%以下が好ましく、また、製法の容易さから寸法安定性(S)は8%以上が好ましい。

さらに本発明のポリエステル繊維のターミナルモジュラスは50q/d以下である必要がある。ターミナルモジュラスが50q/dを超えると燃糸時強力保持率が低く、原糸の強度を高くしてもタイヤコードとしての強度は高くできない。かかる観点からターミナルモジュラスは35q/d以下とすることが好ましい。

以上の如く重合触媒としてアンチモン化合物とゲルマニウム化合物を併用し、しかもその量を厳密に制御することで触媒起因の粒子の生成が抑制でき、しかもCOOH量、DEG量などのポリマ特性が良好なポリマが得られる。このようなポリマを利用して始めて従来にない高性

能のポリエステル繊維が製造できるのである。

すなわち、上述の如く本発明において重合触媒として利用するアンチモン化合物の還元により生成するアンチモン金属の量を極力減少させることが、本発明の目的である高タフネスでしかも耐久性良好なゴム補強用ポリエステル繊維を得るために重要なのである。

本発明者らの研究によると重合触媒として用いたアンチモン化合物の還元により生成したアンチモン金属の量を5ppm以下とすることが更に耐久性、タフネスの向上が図れるので好ましく、3ppm以下がさらに好ましい。かかるアンチモン金属の減少のため重合条件(時間・温度)を厳密に制御することが好ましく、さらに防糸時に異常滞留ゾーンが極力無いよう配慮することや、配管、バック部品にクロムメッキやテフロンコーティング等を行ない還元反応を抑制することが好ましい。さらにタイヤコードの如きゴム補強用資材では寸法安定性を良好にしつつ(中間伸度+乾熱収縮率を低い値に保ちつつ)、タフネスの向上を図ることが要求される。

発明者らは、かかる要求についても鋭意検討した結果、重合時に使用するリン化合物の添加方法や量および種類を厳密にコントロールすることが上記要求のため、重要であることを見出した。リン化合物は一般にポリマの耐熱性向上のため使用されるがリン化合物が上記の如く繊維の寸法安定性とタフネスの両方に影響するというのは正に驚くべき事実であり、本発明者らの研究の結果見出した新しい知見である。

本発明者らの研究の結果、リン化合物としてはリン酸を使用し、残存量をリン元素として10～40ppm、かつ添加時期は重合初期に添加することが好ましいことを見出した。かかるリン化合物のコントロールにより同一の寸法安定性に対する繊維のタフネスを高くできる。

すなわち、

$$T\sqrt{E} \geq S + 22.0$$

T:強度(q/d)、E:伸度(%)なる数式を満足する如く同一の寸法安定性でも高タフネスの繊維が得られるので好ましい。

かかるリン化合物の効果の原因については明確でないが本発明者らはリン酸の如き3官能リン化合物の増粘作用により紡糸時の繊維構造形成が制御されるためと推定されている。上述の如く

$$T\sqrt{E} \geq S + 22.0$$

を満足するポリエステル繊維を使用すると、従来に比較して著しく耐疲労性の向上が図れる。

本発明のポリエステル繊維は具体的には以下の方法により製造できる。

重合触媒としてアンチモン化合物、ゲルマニウム化合物を併用し、重合反応を行なう。この際リン化合物としてリン酸を用いリン酸を重合初期にアンチモン化合

物、ゲルマニウム化合物の添加以前に添加することが好ましい。重縮合に際しては、仕込み量、重合温度、重合時を適宜選択し、IV0.65以上、COOH \leq 26eq/ton、DEG \leq 1.3wt%のポリエチレンテレフタレートチップを得る。

かくして得られたチップを常法に従がい固相重合しCOOH \leq 16eq/ton、IV1.0以上のポリエチレンテレフタレートを得、次いで溶媒紡糸し、加熱帯で徐冷した後、チムニー風で冷却固化しつつ引取る。この際紡糸機中の配管及びバック部品をクロムメッキし、アンチモン金属の析出(還元)を抑制することが好ましい。又、伊過用のフィルタとして絶対伊過径30 μ 以下の金属線(SUS)不織布を用いることが好ましい。さらに固相重合に使用するチッ素や紡糸機内のチッ素中のダスト量を極力減少するとともにチムニー風に用いる空気の伊過を行ないダスト量を減少することがより好ましい。かかる製糸方法により糸中に存在する異物数800個/mq以下、より好ましくは500個/mq以下のレベルに保つことがタフネス、耐久性向上のため好ましい。

かくして口金から吐出した糸条を引取速度1000m/分以上、より好ましくは2000m/分以上4000m/分以下で高配向紡糸する。この未延伸糸を紡糸に引き続き、又は一度巻取った後、ホットロー延伸を行ない220°C以上の温度で熱セットする。この際延伸倍率やリラックス率を適宜安定してターミナルモジュラスを50q/d以下とする。

[実施例]

以下実施例により本発明を更に詳細に説明する。

なお実施例中の物性は次の様にして測定した。

A.ポリマ中及び繊維中の金属量(アンチモン、ゲルマニウム、リン量など)は蛍光X線法により求めた。

B.CO₂量

試料0.5gをo-クレゾール10mlに溶解し、完全溶解後冷却してからクロロホルム3mlを加え、NaOHのメタール溶液にて電位差滴定を行ない求めた。

C.ジエチレングリコール含有量(DEG)

試料をアルカリ分解した後、ガスクロマトグラフィを用いて定量した。

D.強伸度、中間伸度、ターミナルモジュラス東洋ボールドウイン社製テンシロン引張試験機を用い、試長25cm、引取速度30cm/分でS-S曲線を求め、強伸度を算出した。

また同じS-S曲線から強度4.5q/dに対応する伸度を読みとり中間伸度を求めた。ターミナルモジュラスは切断速度から2.4%を減じた点における応力と破断応力との差を 2.4×10^{-3} で除して求めた。

E.乾熱収縮率 ΔS_d

試料をカセ状にとり20°C、65%RHの温調室に24時間以上放置したのち、試料の0.1q/dに相当する荷重をかけて測定した長さ l_0 の試料を、無張力状態で150°Cのオープン中に15分放置したのち、オープンから取り出し前記温調室で4時間放置し、再び上記荷重をかけて測定した長

さ l_1 から次式により算出した。

$$\Delta S_d = [(l_0 - l_1) / l_0] \times 100 (\%)$$

F.糸中異物数

試料を単糸1本ずつに分割し、スライドガラスにたらないように張ってサンプリングした試料(長さ6cm)を、オリンパス製光学顕微鏡(位相差法)を用い、倍率200倍でスキャンし、糸中異物の数をカウントする。測定数5でくり返し行ない平均値 \bar{X} (個/6cm)を求め、この値をmqあたりの異物数に換算する。

G.極限粘度(IV)

温度25°Cにおいてオルソクロロフェノール(以下OCPとする)10mlに対し試料0.8gを溶解し、オストワルド粘度計を用いて相対粘度(η_r)を下式により求め、更にIVを算出する。

$$\eta_r = \eta / \eta_0 = t \times d / t_0 \times d_0$$

$$IV = 0.0242 \eta_r + 0.2634$$

η : ポリマ溶液の粘度

η_0 : OCPの粘度

t : 溶液の落下時間(秒)

d : 溶液の密度(q/cm^3)

t_0 : OCPの落下時間(秒)

d_0 : OCPの密度(q/cm^3)

H.アンチモン金属量

ポリマ40gをOCP500mlに溶解し延伸分離(12,000rpm \times 2hr)後、洗浄、乾燥する。得られた延伸沈降粒のスペクトルをX線回折装置により測定し、スペクトルから金属アンチモンを定量する。

I.ゴム中での耐熱性

コードをゴム中にうめ込み150°Cで6時間加硫後の強力保持率で評価した。強力保持率70%以上を◎、60~70%を○、60%未満を×として示した。

J.耐疲労性(QY寿命)

ASTM-D885に準じチューブ内圧3.5kg/cm²、回転速度850rpm、チューブ角度90°としてチューブの破裂時間を求めた。

結果は、

◎は従来品(東レ(株)製の市販タイヤコード1000-240-703M)に比べ3割以上アップしたもの

○は従来比で1~3割アップしたもの

△は従来品レベルのもの

で示した。

実施例1

テレフタル酸ジメチル100部とエチレングリコール50.2部に酢酸マンガ4水塩0.035部を添加し、常法によりエステル交換反応を行なった。次いで得られた生成物にリン酸を0.009部加えた後(Pとして29ppm)、二酸化ゲルマニウム0.0025部(Geとして17ppm)を加え、さらに三酸化アンチモン0.0125部(Sbとして104ppm)加えて3時間10分重縮合反応を行なった。

(重合温度285°C)

得られたポリマの極限粘度 (IV) は0.72、COOHは17.1eq/ton、DEGは0.7wt%であった。又、得られたポリマ中のアンチモン量は100ppm、ゲルマニウム量は10ppm、リン量は20ppmであった。本ポリマ中のアンチモン金属量は0.3ppmであった。

上述のポリマを160°Cで5時間予備乾燥後225°Cで固相重合しIV1.35の固相重合チップを得た。

このチップをエクストルーダ型紡糸機で紡糸温度295°Cにて紡糸した。この際フィルターとして絶対孔径15μの金属不織布を用い、口金は0.6mmφの丸孔を用いた。又ポリマ配管及びバック部品のポリマと接触する部分にクロムメッキをほどこすとともに、チムニー用チップは1μのフィルターにて通過し使用した。口金から吐出した糸を長さ25cm、内径25cmφ、温度300°Cの加熱筒で徐冷後チムニー冷却風をあて冷却固化させ、給油した

後、表-1に示す引取速度で引取った。得られた未延伸糸を延伸温度90°C、熱処理温度240°Cで倍率、リラックス率を変更し、延伸糸を得た。

こうして製造したポリエステル繊維の糸中の異物数は150個/mg~450個/mgであり、IV0.98~1.01、COOHは14eq/ton、DEGは0.7wt%であった。

次にこの延伸糸に下燃をS方向に49T/10cm、上燃りをZ方向に49T/10cmかけ生コードとした。

次にこのコードをリッラー社製のコンピュータリータを用いて接着剤をデップして処理コードを作成した。処理条件は乾燥温度160°C、定長処理、熱処理温度240°Cの緊張処理、後処理温度は240°Cの弛緩処理であった。この緊張率、弛緩率を調整することにより処理コードの中間伸度を3~4%とした。原糸、生コード、処理コード物性を表-1に示す。

表 - 1

No	引 速 (m/min)	原 系							生コード 強 度 (g/d)	処題コード		タイヤ ユニ ★ ミ テ イ
		強 度 (g/d)	伸 度 (%)	中 間 伸 度 (%)	乾 収 (%)	寸法安 定性 (%)	ターミナル モジュラス (g/d)	強伸度積 (T√E)		強 度 (g/d)	伸 度 (%)	
1	500	10.9	10.7	3.5	10.2	13.7	47.7	35.7	7.21	6.95	13.7	×
2	1000	10.2	11.7	3.9	8.0	11.9	39.5	34.9	7.44	7.10	13.1	○
3	2000	9.2	13.7	6.8	2.7	9.5	30.1	34.1	7.29	7.05	12.7	○
4	2500	9.0	13.1	6.6	2.3	8.9	29.7	32.5	7.34	7.15	12.5	○
5	2000	9.92	11.6	5.9	3.2	9.1	70.1	33.7	7.01	6.35	10.2	-

表-1から明らかな如く特定のポリマを使用し、厳密な製糸条件をとることにより本発明で規定した強伸度積を越える高タフネス原糸（より詳細には

$$T\sqrt{E} \geq S + 22.0$$

を満足する高タフネス原糸）が得られる。

50 しかしながら、引取速度が低く S が 12 を越える No. 1 は

タイヤユニフォミティが不満足である。又No.3と同一条件で紡糸したが、延伸条件を変えターミナルモジュラスが50を超えたNo.5は原糸の強伸度積は高くとも燃糸、デッップ時に強力低下し処理コードのタフネスは従来と大差ないレベルに低下してしまう。高タフネスでタイヤユニフォミティも良好となるのは本発明の範囲を満たすNo.2～4の繊維のみであった。

実施例2

実施例1と同じポリマを用い紡糸温度と滞留時間を変更してカルボキシル末端基の量を変更した未延伸糸を実施例1No.3と同一の条件で得た。表-2から明らかな如くカルボキシル末端基量が25eq/ton以上となるとゴム中耐熱性が悪化する。又、

表 - 2

No.	COOH	ゴム中耐熱性
3	14	◎
6	21	○
7	28	×

実施例1のポリマ製造時にジエチレングリコールを添加し、DEG量を変更した。

表 - 3

No.	DEG(wt%)	寸法安定性(S)	ゴム中耐熱性
3	0.7	9.5	◎
8	1.2	9.9	○
9	1.5	10.5	×
10	1.7	10.7	×

表-3如くDEGが1.3wt%を超えると寸法安定性が悪化するとともにゴム中の耐熱性も低下する。

実施例3

実施例1のポリマの製造に際して、添加する三酸化アンチモン及び二酸化ゲルマニウムの量を変更しIV0.7のチップを得た。該チップから実施例1の実験No.3に準じてポリエステル繊維を得た。結果を表-4にポリマ特性と合せて示した。

表 - 4

No	添 加 量				COOH (eg/ton)	DEG (wt%)	Sbメタル量 (PPm)	
	重 量 部	金 属 (ppm)		Ge				
		Sb ₂ O ₃	GeO ₂					Sb
11	0.021	0.0025	175	17	17.4	0.7	7	
12	0.016	0.0025	134	17	19.4	0.7	0.8	
13	0.005	0.013	42	90	20.0	0.75	0	
14	0.003	0.016	25	111	28.5	1.15	0	
15	0.003	0.026	25	180	20.2	1.54	0	
16	0.016	0.0005	134	3.5	29.6	0.7	4.5	
17	0.021	0.0005	175	3.5	18.4	0.7	8	
3	0.0125	0.0025	104	17	17.1	0.7	0.3	

表

5

No	強度 (g/d)	伸度 (%)	中間伸度 (%)	乾収 (%)	寸法安定性 (%)	タフネス (T/E)	糸中異物数 (個/mg)	ゴム中 耐熱性
11	8.0	13.7	6.8	2.6	9.4	29.6	3415	◎
12	8.8	13.5	6.9	2.7	9.6	32.3	720	○
13	9.1	14.0	6.8	2.6	9.4	34.0	300	○
14	9.4	13.0	6.7	3.2	9.9	33.9	150	×
15	9.3	13.5	6.8	3.5	10.3	34.2	100	×
16	8.7	13.6	6.7	2.7	9.4	32.0	750	×
17	8.1	12.5	6.8	2.6	9.4	28.6	4215	○
3	9.2	13.7	6.8	2.7	9.5	34.1	320	◎

表-4 から明らかな如くアンチモン量が150ppmを超え 50 るNo.11, 17ではSbメタル量が多く、糸中異物数も多量

となりタフネスが著しく低下するのがわかる。又、アンチモン量が30ppm未満のNo.14はゲルマニウム量111ppmなので重合反応性が悪くIV0.7とするためには重合時間が長くなりCOOHが増加した。このため糸中のCOOH量が28.5 eq/tonとなりゴム中の耐熱性が不満足である。一方、アンチモン量は30ppm未満とし、それに伴ないゲルマニウム量を180ppmと多く添加したNo.15はDEC量が増加し、ゴム中耐熱性が不満足であった。又、ゲルマニウム量を5ppm未満としたNo.16はアンチモン量が150ppm以下では重合反応性が悪くCOOH量が増加する。このため糸中のCOOH

量が増加する。このため糸中のCOOH

10

量が増加する。このため糸中のCOOH

量が増加する。このため糸中のCOOH

表

6

No	強度 (g/d)	伸度 (%)	中間伸度 (%)	乾収 (%)	寸法安定性 (%)	タフネス (T√E)	寸法安定性+22.0	耐疲労性
18	9.0	13.0	6.9	3.8	10.6	32.4	32.6	○
3	9.2	13.7	6.8	2.7	9.5	34.1	31.5	◎

表-6の如くリンの種類を変えると同一条件で紡糸した時の収縮率が約1%高くなる。No.3と同様高タフネスの糸は出来るが同一の寸法安定性(S)に対するタフネスという見方で比較すると低下する。

$$(T\sqrt{E} \geq S + 22.0)$$

を満たさなくなる) No.3とNo.18の耐疲労性はどちらも従来糸に比べ優れていたが特に

$$T\sqrt{E} \geq S + 22.0$$

を満足するNo.3がNo.18より優れていた。

実施例5

実施例1No.3と同一条件で紡糸を行なった紡糸機は通常用いる紡糸機を用い、バック部品も通常使用するものを用いて濾過フィルターも使用しなかった。

又、チッ素の濾過等も特に配慮しなかった。物性値を下記する。

表 - 7

No	強度 (g/d)	伸度 (%)	タフネス (T√E)	糸中異物数 (個/mg)
19	8.8	12.5	31.1	910
3	9.2	13.7	34.1	320

本発明の目的はSb量30~150ppmのアンチモン化合物、Ge量5~120ppmゲルマニウム化合物を重合触媒して用いたNo.12、13のみで達成された。

実施例4

重縮合反応に用いるリン成分としてリン酸の変わりにリン酸トリメチルを同一モルとなるように用いる以外は実施例1と同一の方法でポリマを得た。このポリマを実施例1No.3と同一方法で紡糸延伸し表-6に示す物性の延伸糸を得た。

表-7に示したように紡糸条件が通常であると糸中異物が増加しタフネスも従来品よりは依然高いもののNo.3よりも低下する。

【発明の効果】

本発明においてはポリマの触媒組成を規定し、かつポリエステル繊維を特定することにより、始めて高タフネスで寸法安定性、ゴム中耐熱性、耐久性が良好なゴム補強用原糸が得られる。この原糸はタイヤコード用に特に好適に用いられ従来比レスエンズ、レスブライ化が可能でありタイヤ軽量化が実現できる。又、寸法安定性が良好でユニフォミティの良好なタイヤが得られる。

フロントページの続き

(56)参考文献 特開 昭62-69842 (J P, A)
特開 昭59-53736 (J P, A)
特公 昭59-48104 (J P, B 2)
特公 昭48-38795 (J P, B 2)

(58)調査した分野(Int.Cl.⁶, D B名)
D01F 6/62 306
D01F 6/62 302
C08G 63/85 - 63/86